

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-273128
 (43)Date of publication of application : 03.10.2000

(51)Int.CI. C08F290/06
 C08G 18/42
 C09D155/00

(21)Application number : 11-078796
 (22)Date of filing : 24.03.1999

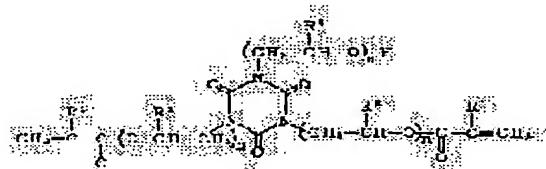
(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
 (72)Inventor : OYASU KENICHI
 HAMADA KEIJI

(54) PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an inexpensive photocurable resin composition which forms cured coating films being high in the hardness, high in stain resistance and excellent in adhesion to substrates such as inorganic building material decorative laminated sheets and is inexpensive.

SOLUTION: This photocurable resin composition comprises (A) a urethane acrylate compound having an unsaturated double bond to be obtained by reacting (a) an isocyanate compound having two isocyanate groups in the molecule with (b) an isocyanuric acid derivative represented by the formula (wherein R1 is hydrogen atom or methyl group; R2 is hydrogen atom or a 1-5C alkyl group; and (n) is an integer of 1-20), (B) an acrylic copolymer compound to be obtained by copolymerizing an unsaturated compound having one (meth) acrylic group in the molecule, and (C) a photopolymerization initiator.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

12/15

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-273128

(P 2 0 0 0 - 2 7 3 1 2 8 A)

(43)公開日 平成12年10月3日(2000.10.3)

(51) Int. Cl.
 C 08 F 290/06
 C 08 G 18/42
 C 09 D 155/00

識別記号

F I

C 08 F 290/06
 C 08 G 18/42
 C 09 D 155/00

テマコード (参考)
 4J027
 4J034
 4J038

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平11-78796

(22)出願日

平成11年3月24日(1999.3.24)

(71)出願人

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者

往安 健一

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番巷 日立化成工業株式会社鹿島工場内

(72)発明者

▲濱▼田 啓司

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番巷 日立化成工業株式会社鹿島工場内

(74)代理人

100071559

弁理士 若林 邦彦

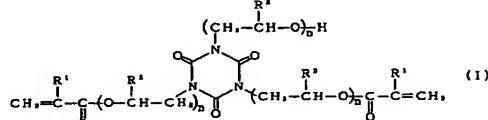
最終頁に続く

(54)【発明の名称】光硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 硬化時の塗膜硬度が高く、耐汚染性が高く、無機建材化粧板等の基材への密着性に優れ、廉価な光硬化性樹脂組成物を提供する。

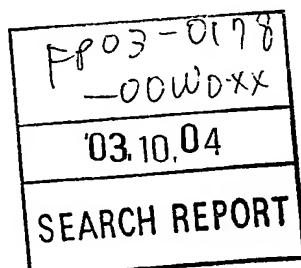
【解決手段】 1分子中にイソシアネート基を2個有するイソシアネート化合物(a)と下記一般式(I)で表されるイソシアヌル酸誘導体(b)を反応させて得られ



(但し、式中のR¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を示し、nは

る不飽和二重結合を有するウレタンアクリレート化合物(A)、1分子中に(メタ)アクリル基を1個有する不飽和化合物を共重合させて得られるアクリル共重合体化合物(B)及び光重合開始剤(C)を含有してなる光硬化性樹脂組成物。

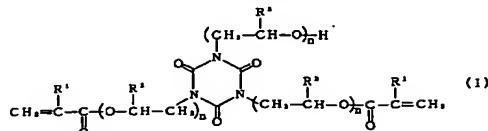
【化1】



1~20の整数である)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子中にイソシアネート基を2個有す



(但し、式中のR¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示し、nは1～20の整数である)で表されるイソシアヌル酸誘導体(b)を反応させて得られる不飽和二重結合を有するウレタンアクリレート化合物(A)、1分子中に(メタ)アクリル基を1個有する不飽和化合物を共重合させて得られるアクリル共重合体化合物(B)及び光重合開始剤(C)を含有してなる光硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 不飽和二重結合を有するウレタンアクリレート化合物(A)の数平均分子量が500～1,000である請求項1記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 1分子中に(メタ)アクリル基を1個有する不飽和化合物を共重合させて得られるアクリル共重合体化合物(B)が、(メタ)アクリル酸メチルエステル(c)60～90重量%、(メタ)アクリル酸ブチルエ斯特(d)5～20重量%及び(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシリエ斯特(e)5～20重量%を共重合させて得られるものである請求項1又は2記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 1分子中に(メタ)アクリル基を1個有する不飽和化合物を共重合させて得られるアクリル共重合体化合物(B)の数平均分子量が5,000～10,000である請求項1、2又は3記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項5】 1分子中に(メタ)アクリル基を1個有

るイソシアネート化合物(a)と一般式(I)

【化1】

する不飽和化合物を共重合させて得られるアクリル共重合体化合物(B)のガラス転移温度が40℃以上である請求項1、2、3又は4記載の光硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】紫外線又は電子線の照射によって硬化可能な樹脂組成物及びそれを用いた塗料は1液型でボットライフが長く、また硬化時間が短いため生産性の向上のためから、木工、プラスチック、紙及び金属素材などの塗装に用いられている。しかしながら、これら光硬化性樹脂組成物の多くは無機建材化粧板に付着しづらいため、生産性向上を目的に用いることが難しかった。

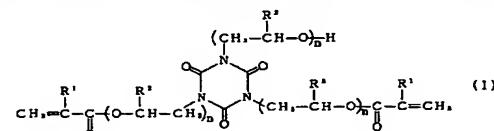
【0003】

【発明が解決しようとする課題】請求項1～5記載の発明は、硬化時の塗膜硬度が高く、耐汚染性が高く、無機建材化粧板等の基材への密着性に優れ、廉価な光硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、1分子中にイソシアネート基を2個有するイソシアネート化合物(a)と一般式(I)

【化2】



(但し、式中のR¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示し、nは1～20の整数である)で表されるイソシアヌル酸誘導体(b)を反応させて得られる不飽和二重結合を有するウレタンアクリレート化合物(A)、1分子中に(メタ)アクリル基を1個有する不飽和化合物を共重合させて得られるアクリル共重合体化合物(B)及び光重合開始剤(C)を含有してなる光硬化性樹脂組成物に関する。

【0005】また、本発明は、不飽和二重結合を有するウレタンアクリレート化合物(A)の数平均分子量が5

40 00～1,000である前記の光硬化性樹脂組成物に関する。また、本発明は、1分子中に(メタ)アクリル基を1個有する不飽和化合物を共重合させて得られるアクリル共重合体化合物(B)が(メタ)アクリル酸メチルエ斯特(c)60～90重量%、(メタ)アクリル酸ブチルエ斯特(d)5～20重量%及び(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシリエ斯特(e)5～20重量%を共重合させて得られるものである前記の光硬化性樹脂組成物に関する。

【0006】また、本発明は、1分子中に(メタ)アクリル基を1個有する不飽和化合物を共重合させて得られ

るアクリル共重合体化合物（B）の数平均分子量が5,000～10,000である前記の光硬化性樹脂組成物に関する。また、本発明は、1分子中に（メタ）アクリル基を1個有する不飽和化合物を共重合させて得られるアクリル共重合体化合物（B）のガラス転移温度が40℃以上である前記の光硬化性樹脂組成物に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明で使用される1分子中にイソシアネート基を2個以上有するジイソシアネート化合物（a）としては、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水素添加されたトリレンジイソシアネート、水素添加されたキシリレンジイソシアネート、水素添加されたジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0008】これらの中で、得られる不飽和二重結合を有するウレタンアクリレート化合物（A）のハンドリング性を考えるとイソフォロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネートは、粘度およびチキソ性の点から好ましい。これら化合物は単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

【0009】本発明における一般式（I）で表されるイソシアヌル酸誘導体（b）は、これを用いることによりウレタンアクリレート化合物（A）一分子中に2個以上の光官能基を持たせることができ、塗膜硬度が高い硬化塗膜を得ることができる。一般式（I）中のエチレンオキサイド繰り返し数nは、得られる樹脂組成物に充分な塗膜硬度を与える点から1～20であり、好ましく1～5、更に好ましくは1～3である。20を超えると充分な塗膜硬度が得られない。炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基等が挙げられる。一般式（I）で表される化合物で市販品としては、アロニックスM-215（東亜合成（株）製、一般式（I）ですべてのR¹が水素原子、すべてのR²が水素原子、すべてのnが1の化合物）等が挙げられる。

【0010】本発明における（A）成分は、イソシアヌル酸誘導体（b）を、前記（a）成分のイソシアネート基1当量に対して（b）成分のヒドロキシル基が1～1.1当量となる割合で、好ましくは60～80℃で5～12時間付加反応させることにより得られる。その際、必要に応じジブチル錫ジラウレート等の反応触媒を利用することができる。（a）成分のイソシアネート基1当量に対して（b）成分のヒドロキシル基が1当量未満であると、得られる光硬化性樹脂組成物の貯蔵性が劣って樹脂組成物がゲル化しやすく、1.1当量を超える

と、得られる光硬化性樹脂組成物の硬化物が脆くなり物性のバランスが劣りやすい。

【0011】得られる（A）成分の数平均分子量は、得られる硬化物（フィルム）の硬化性及び、得られる塗料の特性のバランスの点から500～1,000であることが好ましい。数平均分子量が500未満であると、得られる硬化物が脆くなる傾向があり、一方1,000を超えると、硬化時の硬化性が低下する傾向がある。なお、数平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィ法により測定し標準ポリスチレン検量線を用いて換算した値である。

【0012】本発明における1分子中に（メタ）アクリル基を1個有する不飽和化合物を共重合させて得られるアクリル共重合体化合物（B）は、不飽和化合物をラジカル重合開始剤の存在下で溶液重合法などの公知の方法にて共重合させて得られる。前記不飽和化合物としては、特に制限はないが密着性の点から、（メタ）アクリル酸メチルエステル（c）（以下（メタ）アクリルとはアクリル及びメタクリルを表す）、（メタ）アクリル酸ブチルエステル（d）及び（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルエステル（e）を使用することが好ましく、これらの配合比としては、（c）成分は好ましくは60～90重量%、より好ましくは70～90重量%。

（d）成分は好ましくは5～20重量%、より好ましくは5～15重量%、（e）成分は好ましくは5～20重量%、より好ましくは5～15重量%である（いずれも（c）、（d）、（e）成分の総量に対して）。ここでそれぞれの成分が多くなり過ぎても、逆に少なくなり過ぎても、光硬化後の無機建材化粧板への密着性が全般的に低下する傾向がある。

【0013】アクリル共重合体化合物（B）の数平均分子量は、5,000～10,000が好ましく、5,000～8,000がより好ましい。5,000未満であると光硬化性樹脂組成物を塗料とした時に得られる塗膜の基材への密着性が低下する傾向があり、10,000を超えると光硬化性樹脂組成物を塗料とした時の粘度が高く、塗装性や作業性が低下する傾向がある。

【0014】またこのアクリル共重合体化合物（B）のガラス転移点温度は40～80℃が好ましく、40～70℃がより好ましい。40℃未満であると光硬化性樹脂組成物を塗料とした時に得られる塗膜の塗膜硬度が低下する傾向があり、80℃を超えると光硬化性樹脂組成物を塗料とした時に得られる塗膜の外観、硬化性及び塗装性が低下する傾向がある。

【0015】これら（B）成分の使用量は、（A）成分100重量部に対して50～500重量部とすることが好ましく、100～400重量部とすることがより好ましい。この量が50重量部未満では、光硬化性の向上が不充分となる傾向があり、500重量部を超えると得られる塗膜の表面硬化性、密着性などの特性が全般的に低

下する傾向がある。

【0016】本発明における光重合開始剤(C)としては、例えば、カルボニル系光重合開始剤、スルフィド系光重合開始剤、キノン系光重合開始剤、アゾ系光重合開始剤、スルホクロリド系重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤、過酸化物系光重合開始剤、o-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等が挙げられる。

【0017】カルボニル系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ジアセチル、ベンジル、ベンゾイン、 ω -プロモアセトフェノン、クロロアセトン、アセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オ

ン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オノン、メチルベンゾイルホルムート、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、4-N, N'-ジメチルアセトフェノン等が挙げられる。

【0018】スルフィド系光重合開始剤としては、例えば、ジフェニルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド、テトラエチルチラムジスルフィド、テトラメチルアンモニウムモノスルフィド等が挙げられる。キノン系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾキノン、アントラキノン等が挙げられる。アゾ系光重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビスプロパン、ヒドラジン等が挙げられる。チオキサントン系光重合開始剤としては、例えば、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン等が挙げられる。過酸化物系光重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、ジ-tert-ブチルペルオキシド等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0019】(C)成分の配合割合は、光硬化性及び得られる硬化物の特性(塗膜硬度等)のバランスの点から、(A)成分、(B)成分及び必要に応じて用いる(C)成分の合計量に対して1~10重量%とすることが好ましく、3~5重量%とすることがより好ましい。この配合割合が1重量%未満であると、光硬化が不充分となる傾向があり、10重量%を超えると、得られる硬化物の特性(塗膜硬度等)が全般的に低下する傾向がある。

【0020】本発明の光硬化性樹脂組成物には必要に応じ、光硬化可能な不飽和二重結合を1分子中に1個以上有する光重合性单量体(D)を配合することができる。

光重合性单量体(D)としては、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等を有する、単官能性又は多官能性の光重合性单量体を単独で又は2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0021】これらのうち、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する(メタ)アクリレート化合物が好ましく、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブロビル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のアルコキシ(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレート、オクタフルオロベンチル(メタ)アクリレート等のフッ素化アルキル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオール(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオール(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、3-メチルペンタンジオール(メタ)アクリレート等のグリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモノフォリンなどの単官能性の(メタ)アクリレート化合物、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、

1, 3-ビス(ヒドロキシエチル)-5, 5-ジメチルヒダントインジ(メタ)アクリレート、 α , ω -ジ(メタ)アクリルビスジエチレングリコールフタレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリットペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリットヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリットモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルフォスフェート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリブロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシー-1, 3-ジ(メタ)アクリロキシプロパン、2, 2-ビス-[4-(メタ)アクリロキシ・(ポリ)エトキシ]フェニルプロパン、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジアクリロキシエチルフオスフェート、1, 3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、EO変性グリセリントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の多官能性(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0022】また、 α , ω -テトラアリルビストリメチロールプロパンテトラヒドロフタレート、N-ビニルビロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のビニル基等を有するものを用いることもできる。これらのうち(メタ)アクリレート化合物が好ましい。なお、上記で、EOはエチレンオキシドを意味し、POはプロピレンオキシドを意味する。

【0023】本発明の光硬化性樹脂組成物には必要に応じ、有機溶剤(E)を含有させてもよい。そのような有機溶剤(E)としては、例えば、エステル系、ケトン系、芳香族系等の有機溶媒が挙げられ、エステル系の有機溶媒としては、例えば、酢酸ブチル等が挙げられ、ケトン系の有機溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン等が挙げられ、芳香族系の有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらの有機溶媒を使用する場合、単独で又は2種類以上組み合わせて用いられる。この時の有機溶剤(D)の配合量は、アクリル共重合体化合物(B)に対して30~80重量%、より好ましくは50~70重量%である。有機溶剤

(E)の配合量が30重量%未満であると、粘度が高く塗装適性に劣る傾向があり、80重量%を超えると、粘度が低く塗装適性に劣る傾向がある。

【0024】本発明の光硬化性樹脂組成物は塗料用の材料として利用することができる。その場合、必要に応じて、本発明の光硬化性樹脂組成物に、天然又は合成高分子物質、充填剤、体质顔料、顔料、重合禁止剤、レベリング剤、改質剤、可塑剤、有機溶剤等を各々、(A)成分、(B)成分及び必要に応じて用いる(C)成分の合計100重量部に対して0.01~100重量部程度添加することができる。

【0025】天然高分子物質としては、例えば、油脂等が挙げられ、油脂類としては、例えば、アマニ油、桐油、大豆油、ひまし油、エポキシ化油等が挙げられ、合成高分子物質としては、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ビニルウレタン樹脂、ビニルエステルウレタン樹脂、ポリイソシアネート、ポリエポキシド、エポキシ末端ポリオキソアリドン、アクリル樹脂類、アルキド樹脂類、尿素樹脂類、メラミン樹脂類、ポリジエン系エラストマー、飽和ポリエステル類、飽和ポリエーテル類、セルロース誘導体等が挙げられる。セルロース誘導体としては、例えば、ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート類等が挙げられる。充填剤及び体质顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、クレー、シリカパウダー、コロイダルシリカ、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、ステアリン酸亜鉛等が挙げられる。

【0026】顔料としては、例えば、亜鉛華、ベンガラ、アゾ顔料等が挙げられる。重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン、p-tert-ブチルカルビトール、2, 6-tert-ブチル-4-メチルフェノール等が挙げられる。レベリング剤としては、例えば、ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン共重合物、ポリエステル変性ジメチルポリシロキサン共重合物、ポリエーテル変性メチルアルキルポリシロキサン共重合物、アラルキル変性メチルアルキルポリシロキサン共重合物等が挙げられる。

【0027】可塑剤としては、例えば、2価アルコールエステル系可塑剤、その他のエステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、ポリエステル系可塑剤等が挙げられ、2価アルコールエステル系可塑剤としては、例えば、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコルジ-2-エチルブチラート等が挙げられ、その他のエステル系可塑剤としては、例えば、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-n-オクチル、オレイ

ン酸ブチル等が挙げられる。有機溶剤としては、例えば、前記(B)成分を得るために使用される有機溶媒として例示されたものが挙げられる。

【0028】塗料化する方法としては、例えば、ペイントシェーカー法、ロールミル法、サンドミル法、ディスパーザー法、ニーダー法、高速インペラーミル法等の公知の方法を使用することができる。

【0029】本発明の塗料は、通常の塗装方法に従って塗装に供することができる。塗装に際しては、例えば、エアスプレー法、エアレスプレー機、静電塗装機、浸漬、ロール塗装機、ハケ等を用いることができる。

【0030】本発明の塗料は、優れた硬化性を有し、鉄、アルミニウム等の金属素材、珪酸カルシウム板、パルプセメント板、軽量コンクリート板、石綿セメント板、モルタル等の無機建材、木材、紙、プラスチック基材等の塗装に使用でき、塗装後、高圧水銀灯、メタルハイドランプ等を光源として塗膜に紫外線を照射することにより塗膜を硬化させることができる。

【0031】

【実施例】次に、本発明を実施例により説明する。なお、以下において、「部」及び「%」は、特に断りのない限り、すべて重量基準である。

【0032】製造例1(ウレタンアクリレート化合物)
攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に空気ガスを導入させた後、イソシアヌル酸E-O変性ジアクリレート(東亜合成(株)製、M-215)922.5部、酢酸ブチル127.3部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.57部及びジブチル錫ジラウレート(東京ファインケミカル(株)製、L101)0.57部を仕込み70℃に昇温後70~75℃に保温し、イソフォロンジイソシアネート(ヒュルスジャパン社製、VESTANAT IPDI)222部を3時間で均一滴下し反応を行った。滴下完了後約5時間反応させたところIR測定の結果イソシアネートが消失したことを確認し反応を終了し、固体分が90%、数平均分子量約700のウレタンアクリレート化合物を得た。

【0033】製造例2(アクリル共重合体化合物)
攪拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を装備した圧力反応容器に、トルエン100部を仕込み135℃に昇温し、反応容器を窒素ガスで1.0kgf/cm²に加压しながら、メタクリル酸エチル80部、メタクリル酸ブチル10部、アクリル酸2-エチルヘキシル10部及びt-ブチルパーオキシベンゾエート6部の混合液体を2時間で均一滴下し反応を行った。滴下完了後約4時間反応

させたところで反応を終了し、固体分が50%のアクリル共重合化合物を得た。製造例2で得られたアクリル共重合体化合物の分子量及びガラス転移点温度を表1に示す。

【0034】

【表1】

表 1	
項目	製造例2
分子量 (ポリスチレン換算)	Mn 6,100 Mw 14,300
ガラス転移点温度 (℃)	61.5

10

【0035】実施例1

製造例1で得られたウレタンアクリレート化合物46.7部に、製造例2で得られたアクリル共重合体化合物11.6部を配合したものに、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール(第一工業製薬(株)製、BDK)を3部配合して均一に混合することにより、光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0036】実施例2

製造例1で得られたウレタンアクリレート化合物11.1部、製造例2で得られたアクリル共重合体化合物3.0部、光硬化可能な不飽和二重結合を1分子中に1個以上有する光重合性单量体として、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート(日立化成工業(株)製、ファンクリル731A)1.0部、テトラメチロールメタンテトラアクリレート(新中村化学工業(株)製、NKエステルA-TMMT)1.5部及びテトラメチロールメタントリアクリレート(新中村化学工業(株)製、NK-エステルA-TMM-3L)5部を配合したものに、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール(第一工業製薬(株)製、BDK)を1.65部配合して均一に混合することにより、光硬化性樹脂組成物を調製した。

【0037】比較例1

製造例1で得られたウレタンアクリレート化合物100部に、光重合開始剤としてベンジルメチルケタール(第一工業製薬(株)製、BDK)を2.70部配合して均一に混合することにより、光硬化性樹脂組成物を調製した。

40 【0038】実施例1、2及び比較例1における配合比を表2に示す。

【0039】

【表2】

表 2 (重量部)

項目	実施例1	実施例2	比較例1
(A) 製造例1の樹脂固形分(i)	42.0	10.0	90.0
(B) 製造例2の樹脂固形分(ii)	58.0	15.0	-
(C) 光重合性单量体	0	30.0	0
(D) BDK	3.00	1.85	2.70

【0040】応用例

上記実施例1、2及び比較例1から得られた光硬化性樹脂組成物を市販のDAP化粧板(ダイソー(株)製)に膜厚が10μmになるようにバーコーターを用いて塗布した後、60℃熱風乾燥機で5分間に有機溶剤を揮発させてから、紫外線照射装置(6kW、80W/cm高圧水銀灯2灯、UV照射装置；日本電池(株)製)で、80W/cm高圧水銀灯1灯、照射距離15cm、コンベア速度5m/分で1回の照射(照射量約500mJ/cm²)で照射した。こうして得られた塗膜について、以下のような性能試験を行った。

(1) 鉛筆硬さ：JIS K5400鉛筆硬さ試験に基づく。

10 (2) マジック汚染性：赤及び黒の油性マジックを用いて塗膜を汚染させ常温で6時間放置した後、n-ブタノールで拭き取り塗膜の汚染の程度と状態とを総合的に目視により判定した。

(3) 付着性：JIS K5400基盤目剥離試験に基づく。

結果を表3に示す。

【0041】

【表3】

表 3

項目	実施例1	実施例2	比較例1
鉛筆硬さ(破壊)	2H	4H	4H
マジック汚染性	痕跡なし	痕跡なし	痕跡なし
付着性	100/100	100/100	0/100

【0042】表3によると、実施例1、2で得られた光硬化性樹脂組成物は、基材との付着性並びにマジック汚染性に優れ、鉛筆硬さもH以上と良好な塗膜特性を持っている。一方、比較例1で得られた光硬化性樹脂組成物は、鉛筆硬さ並びにマジック汚染性では良好であるが、基材との密着性が極めて劣っていた。

【0043】

【発明の効果】請求項1～5記載の発明は、硬化時の塗膜硬度が高く、耐汚染性が高く、無機建材化粧板等の基材への密着性に優れ、廉価な光硬化性樹脂組成物を提供するものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J027 AC03 AC04 AC06 AG04 AG08
AG23 AG24 AG27 BA07 BA08
BA09 BA12 BA13 BA15 BA16
BA19 BA20 BA23 BA26 BA28
BA29 CB09 CB10 CC05 CD08
4J034 BA03 DC17 DC23 DC35 DC43
DF04 DG02 DG08 DG25 HA01
HA07 HC03 HC12 HC17 HC18
HC22 HC46 HC52 HC53 HC61
HC64 HC67 HC71 QA05 RA07
SA02 SB05 SC01 SD01 SD07
SE01
4J038 CG141 CG142 CH031 CH032
CH041 CH042 FA281 FA282
GA08 KA03 MA13 MA14 NA05
NA12 PA17 PC02 PC06 PC08